

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-348347

(P 2 0 0 2 - 3 4 8 3 4 7 A)

(43) 公開日 平成14年12月4日 (2002. 12. 4)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C08G 18/10		C08G 18/10	4F055
B32B 5/18		B32B 5/18	4F100
27/40		27/40	4J034
D06N 3/14	101	D06N 3/14	101
//(C08G 18/10		C08G101:00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全11頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-155383 (P 2001-155383)

(22) 出願日 平成13年5月24日 (2001. 5. 24)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 金川 善典

大阪府泉大津市菅原町10-38-301

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂、発泡体、及びそれを用いた発泡シート構造体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐久性及び低温屈曲性に優れる無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂と、該ウレタン樹脂を用いて得られる発泡体、及びそれを用いた発泡シート構造体を提供する。

【解決手段】 ポリオール成分中でポリテトラメチレングリコールを必須成分とするホットメルトウレタンプレポリマーを含み、発泡層に用いることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂において、該ホットメルトウレタンプレポリマーの軟化点が30～160℃の範囲であり、該ホットメルトウレタンプレポリマーがイソシアネート架橋型及び／又はアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーである。また、該プレポリマーに気体を混合させ機械発泡させた後、架橋させて形成せしめた発泡体、ならびに該発泡層を有する発泡シート構造体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオール成分としてポリテトラメチレングリコールを必須成分とするホットメルトウレタンプレポリマーを含み、且つ発泡層を有する発泡体及び発泡シート構造体に用いることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂。

【請求項 2】 ホットメルトウレタンプレポリマーのポリオール成分中のポリテトラメチレングリコール含有率が、20重量%以上である請求項 1 に記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂。

【請求項 3】 ホットメルトウレタンプレポリマーの軟化点が、30～160℃の範囲である請求項 1 又は 2 に記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂。

【請求項 4】 ホットメルトウレタンプレポリマーが、イソシアネート架橋型ウレタンプレポリマー、及び／又はアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーである請求項 1～3 の何れか一項に記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れか一項に記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂に気体を混合させ機械発泡させた後、架橋させて形成せしめた発泡体。

【請求項 6】 基材と該基材上に請求項 1～4 の何れか一項に記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂に気体を混合させ機械発泡させた後、架橋させて形成せしめた発泡層を有する発泡シート構造体。

【請求項 7】 基材と該基材上に請求項 1～4 の何れか一項に記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂に気体を混合させ機械発泡させ架橋させて形成せしめた発泡層と該発泡層に皮革様のフィルム層を有する発泡シート構造体。

【請求項 8】 皮革様のフィルム層と該フィルム層上に請求項 1～4 の何れか一項に記載の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂に気体を混合させ機械発泡させた後、架橋させて形成せしめた発泡層を有する発泡シート構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規にして有用なる無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂に関する。また、該無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂を用いてなる発泡体、及びそれを用いた発泡シート構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来から、ポリウレタン樹脂は人工皮革及び合成皮革の用途に幅広く用いられてきた。人工皮革或いは合成皮革とは、広義にはポリウレタン樹脂組成物と、不織布や織布、編布等とを組み合わせたシート状物を指称するものであるが、一般的には、次のように分類されている。

【0003】 即ち、「人工皮革」とは、ポリウレタン樹脂組成物を、不織布に充填又は積層せしめた形のシート状物を指称するというものであって、その製法としては、一般には、ポリウレタン樹脂組成物のジメチルホルムアミド（以下、DMFともいう）を不織布に含浸せしめ、或いはコーティングせしめ、これを水凝固浴或いは DMF-水の混合溶液からなる凝固浴中で、ポリウレタン樹脂を多孔質状に凝固せしめた後、洗浄工程ならびに乾燥工程を経るという方法によって行なわれる、いわゆる湿式加工が採用されている。

【0004】 更に、必要に応じて、かくして得られるシート状物の表面を、ラミネート或いはコーティングによる造面を施すということによって、スムーズ調のものと為したり、此のシート状物の表面をバフイングすることにより、ヌバック調ないしはスエード調のものと為すという方法も採用されている。

【0005】 他方の「合成皮革」は、一般に、湿式合成皮革と乾式合成皮革とに大別され、織布や編布等に、ポリウレタン樹脂組成物を積層せしめた形のシート状物を指称する。湿式合成皮革の製法としては、一般には、ポリウレタン樹脂組成物の DMF 溶液を、織布ないしは編布等に含浸せしめ、或いはコーティングせしめ、これを水凝固浴或いは DMF-水の混合溶液からなる凝固浴中で、ポリウレタン樹脂を多孔質状に凝固せしめた後、洗浄工程ならびに乾燥工程を経るという方法により行なわれる、いわゆる湿式加工が採用されている。

【0006】 更に、必要に応じて、同様にして、かくして得られるシート状物の表面を、ラミネート或いはコーティングによる造面を施すということによって、スムーズ調のものと為したり、此のシート状物の表面をバフイングすることによって、ヌバック調ないしはスエード調のものと為すという方法も採用されている。

【0007】 これらの加工方法には溶剤型のウレタン樹脂を使用しているため、加工工程途中において、溶剤の乾燥や溶剤の抽出が不可欠であるため、人体への悪影響や環境汚染面での問題や溶剤を蒸発させるためのエネルギーコスト面での問題等があり、溶剤型から無溶剤型の樹脂や加工方法への移行の要求が最近高まっている。

【0008】 上記のような要求に対応するため、無溶剤化の手法として水系化が検討されているが、耐水性や耐久性が劣るためにその実用化は制限されている。また、無溶剤の液状架橋樹脂の使用も無溶剤化の手法であるが、凝集力の発現が架橋に依存するため塗布、貼り合せ等の加工時の凝集力発現調整が難しい。例えば、生産性を上げるため加熱により架橋を促進して凝集力の発現を速めると加工できる時間の幅が狭くなり生産に支障をきたし、加工の時間の幅を広げるため低温にすると架橋が遅くなり凝集力の発現が遅れて生産性が低くなる。この点より、合皮加工への応用を困難にしている。

【0009】 更に、常温で固形の反応性樹脂を加熱溶融

10

20

30

40

50

させて、接着剤やコーティング材に用いる「反応性ホットメルト」がよく知られているが、従来の反応性ホットメルトは人工皮革や合成皮革の発泡層に用いる場合には、屈曲性、特に優れた低温屈曲性が要求されるため、特に靴等の用途に用いるためには優れた性能が要求されていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、発泡体や発泡層を有する発泡シート構造体を用いた場合に、湿気硬化反応に基づく、優れた接着性、耐久性に加え、優れた屈曲性を併せ持つ高性能の多孔層が得られる無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂と、それをを用いて得られる発泡体と、基材と該基材上に発泡層を有する発泡シート構造体、基材と該基材上に発泡層と該発泡層に皮革様のフィルム層を有する発泡シート構造体、及び皮革様のフィルム層と該フィルム層上に発泡層を有する発泡シート構造体を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ホットメルトウレタンプレポリマーを構成するポリオール成分中で、ポリテトラメチレングリコールを必須成分とするホットメルトウレタンプレポリマーの軟化点が30～160℃の範囲であるイソシアネート架橋型ウレタンプレポリマー、及び／又はアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーを含有する無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂を、加熱熔融状態で気体の混合により機械発泡をさせた後、発泡体を形成せしめて冷却固化、更には架橋養生した場合や基材上に塗布して発泡層を形成せしめ冷却固化更には架橋養生させて適用させた場合、更に皮革様のフィルム層と基材の間に該発泡層を形成せしめて同様に冷却固化更には架橋養生させた場合、湿気硬化反応に基づく、優れた接着性や耐久性に加え、優れた屈曲性を併せ持つ高性能の発泡層を有する、基材と該基材上に発泡層を有する発泡シート構造体、また、基材と該基材上に発泡層と該発泡層に皮革様のフィルム層を有する発泡シート構造体、及び皮革様のフィルム層と該フィルム層上に発泡層を有する発泡シート構造体が見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明は、ポリオール成分としてポリテトラメチレングリコールを必須成分とするホットメルトウレタンプレポリマーを含み、且つ発泡層を有する発泡体及び発泡シート構造体に用いることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂であり、該無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂に気体を混合させて機械発泡させた後、架橋させて形成せしめた発泡体であり、また、基材と該基材上に該無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂に気体を混合させて機械発泡させた後、架橋させて形成せしめた発泡層を有する発泡シート構造体であり、また、基材と該基材上に

発泡層と該発泡層に皮革様のフィルム層を有する発泡シート構造体であり、更にまた、皮革様のフィルム層と該フィルム層上に発泡層を有する発泡シート構造体に関する。

【0013】

【発明の実施の形態】次いで、本発明を実施するにあたり、必要な事項を以下に述べる。

【0014】本発明でいうホットメルトウレタンプレポリマーとは、ポリオール成分とポリイソシアネート化合物との反応により得られるイソシアネート基を残存させたイソシアネート架橋型ウレタンプレポリマー、若しくはポリオール成分とポリイソシアネート化合物とイソシアネート基と反応する活性水素原子を1分子あたり1個以上有しており、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物を反応させた加水分解性シリル基を有するアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーからなる。

【0015】本発明で用いられるイソシアネート架橋型ウレタンプレポリマーは、ポリオール成分とポリイソシアネート化合物をイソシアネートのNCO当量とポリオールの水酸基当量の比が1以上で反応させて得られる。NCO／水酸基当量比は、通常、好ましくは1.1～5.0の範囲であり、より好ましくは1.5～3.0の範囲である。NCO／水酸基当量比がかかる範囲であれば、優れた加工適性と泡もち性、及び適度な架橋密度が得られる。

【0016】本発明で用いられるアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーは、ポリオール成分とポリイソシアネート化合物とイソシアネート基と反応する活性水素原子を1分子あたり1個以上有しており、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物を反応させて得られる。通常は前述のイソシアネート基を有するポリウレタンプレポリマーに、イソシアネート基と反応し得る官能基の1個と加水分解性シリル基とを併有する化合物を反応せしめることによって、分子末端に加水分解性シリル基を導入せしめるという方法が用いられる。これ以外に、イソシアネート基を有するポリウレタン樹脂とイソシアネート基と反応し得る官能基の2個と加水分解性シリル基とを併有する化合物を反応せしめることによって分子中に加水分解性シリル基を持つアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーが得られる。

【0017】本発明のホットメルトウレタンプレポリマーは、予め合成調整した上記架橋型プレポリマーを通常単独使用するが、必要に応じて本来の湿気硬化性を損なわない範囲内で使用時にイソシアネート基と反応可能な活性水素を有する化合物を鎖伸長剤として使用することも出来る。

【0018】本発明で用いられるホットメルトウレタンプレポリマーの架橋反応は、それぞれのプレポリマー中のイソシアネート基や加水分解性シリル基が湿気と反応することにより起こる。

【0019】本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂は、上記の架橋反応性即ち、湿気硬化性と、ホットメルト性（即ち、常温では固形であるが熱を加えると熔融して塗布可能な状態となり、冷却により再度凝集力が出る状態となる性質を云う）を併せ持つ樹脂をいう。

【0020】本発明でいう発泡層とは、人工皮革や合成皮革を構成する複層構造のうちの皮革としての風合いを付加する重要な層をいう。発泡層を得る方法としては、DMF 溶剤を用いた湿式法、発泡剤を用いた方法、イソシアネートと水との反応により発生する炭酸ガスを利用する方法、強制的なガス混入による機械発泡による方法等が知られている。本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂の加工方法としては、樹脂を加熱して液状又は熔融状態の樹脂に、気体を混合して機械発泡させた後、ホットメルト性と湿気硬化性を利用して発泡状態を固定する方法が適している。

【0021】本発明における機械発泡で用いられる気体としては、例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴンを代表とする 0 族の気体、及び空気等が挙げられる。これらの気体は任意の割合で混合して用いられてもよい。これらの気体の中では、窒素、二酸化炭素、及びアルゴンを代表とする 0 族の気体が好ましい。

【0022】本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂は、上記のホットメルトウレタンプレポリマーに必要な応じて、触媒、シランカップリング剤、粘着付与剤、ワックス、可塑剤、触媒、安定剤、整泡剤、充填剤、顔料、蛍光増白剤等の添加剤、熱可塑性樹脂等が単独若しくは複数添加されてもよい。

【0023】本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂を構成するホットメルトウレタンプレポリマーは、ポリオール成分とイソシアネート成分とを反応させて得られるが、ポリオール成分としてはポリテトラメチレングリコール（以下、PTMG と略称する）を必須成分として含有する。

【0024】本発明で使用される PTMG の数平均分子量は、特に限定されないが、通常、好ましくは 650 ～ 3000 の範囲のものが使用される。

【0025】本発明で用いられるホットメルトウレタンプレポリマーのポリオール成分中の PTMG 含有率は、好ましくは 20 重量%以上であり、より好ましくは 40 重量%以上である。かかる範囲であれば、優れた低温屈曲性を有する発泡体、及びそれを用いた発泡シート構造体を得ることが出来る。

【0026】また、本発明で用いられるホットメルトウレタンプレポリマーの軟化点は、好ましくは 30 ～ 160℃ の範囲であり、より好ましくは 40 ～ 100℃ の範囲である。かかる範囲の軟化点であれば、PTMG 以外のポリオール成分を併用してもよく、又、併用するポリオール成分やイソシアネート成分の種類は特に限定する

ものではない。

【0027】本発明において用いられるホットメルトウレタンプレポリマーの軟化点の調整方法としては、特に制限はなく、例えば、①分子量による調整方法（ポリオール成分とイソシアネート成分とのモル比、高分子量ポリオールの使用、高分子ポリマーの使用等）、②ポリエステルポリオールのエチレン鎖の結晶による調整方法、③ポリオール成分やイソシアネート成分の芳香族構造による調整方法、④ウレタン結合による調整方法等がある。一般に、①の方法で高分子量化することにより軟化点が上昇し、逆に低分子量化により軟化点が低下する。

【0028】本発明において使用可能なポリテトラメチレングリコール（PTMG）以外のポリオール成分としては、例えば、ポリエステル系ジオール、ポリエーテル系ジオール、又はこれらの混合物若しくは共重合物等が挙げられる。更に、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ひまし油ポリオール等が挙げられる。

【0029】本発明で用いられるポリエステル系ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、ビスフェノール A の EO または PO 付加物などの 1 種または 2 種以上のジオールとコハク酸、マレイン酸、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などのジカルボン酸の 1 種または 2 種以上との縮合物などが挙げられる。その他、前記したグリコール成分を開始剤とする γ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンなどの開環重合物も使用出来る。

【0030】また、本発明で用いられるポリエーテル系ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール等のグリコール成分、或いは、前記ポリエステルポリオールを開始剤とするエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレン

オキサイドの単独あるいは2種以上の開環重合物が挙げられる。又、これらポリエーテル系ジオールへのγ-ブチロラクトン、ε-カプロラクトンなどの開環付加重合物等が使用出来る。

【0031】更に、公知のポリオールも使用可能であり、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ジメチル-1, 5-ペンタンジオール、ジメチル-1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタジオール、シクロヘキサ-1, 4-ジオール、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノールなどとジアリールカーボネート、ジアルキルカーボネート、あるいはアルキレンカーボネートなどの縮合によって得られるポリ(アルキレンカーボネート)ジオール等が挙げられる。

【0032】本発明のポリイソシアネートとしては、特に限定されるものではないが、例えばフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、シクロヘキサレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネートなどの脂肪族あるいは脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。これらの中で、溶融して使用するホットメルト樹脂に用いられることを考慮した場合、加熱時の蒸気圧が低いジフェニルメタンジイソシアネートを用いることが好ましい。

【0033】本発明のイソシアネート基と反応する活性水素原子を1分子あたり1個以上有しており、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物とは、イソシアネート基と反応する活性水素原子を有する官能基を1分子あたり1個以上有し、且つ、加水分解性シリル基を有する化合物であれば、特に制限されるものではなく、活性水素原子を有する官能基としては、例えば、アミノ基及び水酸基、SH基等が挙げられる。それらの中でも、イソシアネート基との反応性に優れる点からアミノ基が好ましい。一方、加水分解性シリル基とは、例えば、ハロシリル基、アルコキシシリル基、アシロキシシリル基、フェノキシシリル基、イミノオキシシリル基またはアルケニルオキシシリル基などの如き、加水分解され易いシリル基が挙げられるが、より具体的には、下記一般式[1]で示されるものが挙げられる。

【0034】

【化1】

(R₁)_n

|

一般式[1]

-Si-(R₂)_{3-n}

【0035】(但し、一般式[1]中のR₁は、水素原子又はアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基なる一価の有機基を、R₂は、ハロゲン原子又はアルコキシ基、アシロキシ基、フェノキシ基、イミノオキシ基若しくはアルケニルオキシ基を表し、また、nは0又は1若しくは2なる整数を示す。)

【0036】上記加水分解性シリル基の中でも、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、(メチル)ジメトキシシリル基、(メチル)ジエトキシシリル基、が架橋が進行し易い点から好ましい。

【0037】更に、本発明においては、イソシアネート基と反応する活性水素原子と加水分解性シリル基を併せ持つ化合物も用いることが出来る。以下、本化合物をイソシアネート反応基・加水分解性シリル基併有化合物(a-1)と称する。

【0038】上記イソシアネート反応基・加水分解性シリル基併有化合物(a-1)の中でも、イソシアネート基と反応し得る官能基の2個と、加水分解性シリル基とを併有する化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、例えば、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-ヒドロキシルエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(2-ヒドロキシルエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-(2-ヒドロキシルエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-(2-ヒドロキシルエチル)アミノプロピルメチルジエトキシシランまたはγ-(N,N-ジ-2-ヒドロキシルエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0039】また、上記イソシアネート反応基・加水分解性シリル基併有化合物(a-1)の中でイソシアネート基と反応し得る官能基の1個と、加水分解性シリル基とを併有する化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、例えば、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシランまたはγ-(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0040】本発明で用いられる反応性のホットメルトウレタンプレポリマーを調製するには、公知慣用の種々の方法を用いればよく、特に限定はしない。一般的には、イソシアネート架橋型ウレタンプレポリマーの場合は、原料イソシアネート成分に水分除去したポリオール成分を滴下して加熱してポリオール成分の水酸基が無くなるまで反応して得られる。また、アルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーの場合は、上記のようにして

得られたNCO末端プレポリマーにNCO基と反応する基を有するアルコキシシラン化合物を滴下し、必要に応じて加熱して反応して得られる。この反応は無溶剤で行われるが場合によっては有機溶剤中で行い、その後脱溶剤することでも得られる。有機溶剤中で反応させる場合には、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、メチルエチルケトン、トルエン等の公知慣用の種々の有機溶剤の使用が可能であり、反応を阻害しない有機溶剤であれば特に限定しない。この場合、反応終了後、減圧加熱に代表される脱溶剤方法により溶剤を除去することが必要である。

【0041】本発明の無溶剤型湿気硬化型ホットメルトウレタン樹脂は、予め合成し調整した上記反応性のホットメルトウレタンプレポリマーを使用するが、イソシアネート架橋型ウレタンプレポリマーの場合は、必要に応じて本来の湿気硬化性を損なわない範囲で使用時にイソシアネート基と反応する活性水素を有する化合物を鎖伸長剤として使用することも出来る。この場合の活性水素を有する化合物としては、ポリオールやポリアミン、水等が挙げられるが、加工時のイソシアネート基との反応が緩やかであり架橋速度の調整が容易である等の加工適性を考慮した場合にポリオールの使用が好ましい。また、加工性を損なわない範囲であればウレタン樹脂の原料として使用されているポリアミンやポリアミン化合物の単独使用や上記ポリオールとの併用は特に制限されるものではない。水の単独使用やポリオールやアミンとの併用も水がプレポリマーと反応で炭酸ガスが発生して本発明の目的である発泡体の生成には有利に働くため炭酸ガスの発生過多による発泡体の厚みムラや面状態の不良が発生し、或いはゲル化による加工性の低下等が発生しない範囲であれば使用可能である。

【0042】上記のポリオール成分としては、本発明のプレポリマーの調整に使用するポリテトラメチレングリコールを含む前述のポリオールを用いることが可能であり、更に分子量の小さいポリオール成分の使用も可能である。

【0043】反応性のホットメルトウレタンプレポリマーを調製するに際して、必要ならば、ウレタン化触媒或いは安定剤等を使用することも出来る。これらの触媒や安定剤等は、斯かる反応の任意の段階で加えることが出来る。

【0044】上記ウレタン化触媒として特に代表的なるもののみを例示するにとどめれば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミンまたはモルホリン骨格を持つポリアミンなどによって代表されるような種々の含窒素化合物；酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛またはオクチル酸錫などによって代表されるような種々の金属塩；あるいはジブチル錫ジラウレートなどによって代表されるような種々の有機金属化合物などである。

【0045】一方、上記安定剤としてとして特に代表的なるもののみを例示するにとどめれば、置換ベンゾトリ

アゾール類などのような、紫外線に対する安定剤などであるし、更には、フェノール誘導体などのような、熱酸化に対する安定剤などであり、これらの各安定剤は、目的に応じて、適宜、選択して加えることが出来る。

【0046】このようにして調製される当該プレポリマーの数平均分子量としては、特に限定はしないが、流動性や加工性などの面から、好ましくは500～500000の範囲内、より好ましくは1000～100000の範囲内である。

【0047】本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂には、上記のホットメルトウレタンプレポリマーを主成分とし必要に応じて、湿気架橋触媒やシランカップリング剤、粘着付与剤、ワックス、可塑剤、触媒、安定剤、整泡剤、充填剤、顔料、蛍光増白剤等の添加剤、熱可塑性樹脂等をそれぞれ単独若しくは2種以上を添加することも出来る。

【0048】本発明の無溶剤湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂の架橋触媒としては、イソシアネート架橋型ウレタンプレポリマーの場合は、必要に応じてトリエチルアミン、トリエチレンジアミン又はモルホリン骨格を持つ化合物等により代表されるような種々の含窒素化合物；酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛又はオクチル酸錫等によって代表されるような種々の金属塩；あるいはジブチル錫ジラウレート等によって代表されるような種々の有機金属化合物等、一般的にイソシアネート基の湿気架橋に使用されるものであれば特に制限されるものではない。

【0049】また、アルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーの場合も、必要に応じて架橋触媒として、リンゴ酸、クエン酸等の各種の酸性化合物、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸カリウム、トリエチレンジアミン等の各種の塩基性化合物類、テトライソプロピルチタネート、ジー-n-ブチル錫ジラウレート、ジー-n-ブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイドまたはジー-n-ブチル錫マレエートの如き、各種の含金属化合物類の他、一般的にアルコキシシラン架橋触媒として用いられるものであれば特に制限されるものではない。

【0050】本発明で用いられるシランカップリングとしては、例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランまたはγ-クロロプロピルトリメトキシシラン等である。

【0051】本発明で用いられる充填材としては、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、カオリン、カオリン、タルク、カーボンブラック、アルミナ酸化マグネシウム、無機・有機バルーン等が挙げられる。更に、チキソ付与剤として知られている表面処理炭酸カルシウ

ム、微粉末シリカ、ベントナイト、セピオライト等も使用出来る。特に発泡後の泡の安定化の点よりチキン付与剤の添加は好ましい。

【0052】本発明の発泡シート構造体を構成する基材としては、例えば、不織布や織布、編布等の一般的に人工皮革や合成皮革に用いられている基布や天然皮革、各種プラスチックシート等が挙げられ何ら限定されるものではない。

【0053】本発明で用いられる皮革様のフィルムとしては、従来人工皮革用又は合成皮革用に用いられるウレタン樹脂であれば特に限定されるものでなく、通常は溶剤型ウレタン樹脂を離型紙上に塗布乾燥して得ること出来る。

【0054】本発明で得られる発泡体、基材と該基材上に発泡層を有する発泡シート構造体、基材と該基材上に発泡層と該発泡層に皮革様のフィルム層を一体化させた発泡シート構造体、及び皮革様のフィルム層と該フィルム層上に発泡層を有する発泡シート構造体は、本発明の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂を溶解させて気体を混合させて機械発泡させた発泡樹脂を、離型紙間、又は基材上と離型紙の間、又は基布と皮革様のフィルムの間に積層し冷却固化させた後、架橋させて加工出来る方法であれば特に制限はない。また、発泡体を調整後基材又は／及び皮革様のフィルムと接着加工してもよい。

【0055】更に、樹脂を発泡する設備は気体を所定量混合しながら均一混合可能な設備であれば特に制限はないが、気体の混合時の攪拌で冷却増粘して均一な発泡が行われない場合や基材やフィルムに発泡層として加工した場合に流動せずに塗布不良や接着不良が起こることを避けるために混合物を加熱保温出来る構造であることが望ましい。

【0056】本発明における発泡層の発泡度は、用途に応じて適宜調整することが出来、風合い或いは強度を損なわない範囲であれば、特に制限はない。例えば、人工皮革用途又は合成皮革用途等であれば、本発明の発泡層の発泡度は1.5～2.5倍の範囲が好ましい。尚、ここで云う「発泡度」とは、発泡前の樹脂の体積(V_1)と発泡後の樹脂の体積(V_2)の比、即ち、 V_2/V_1 のことを云う。

【0057】本発明で得られる発泡体又は発泡シート構造体への公知慣用のラミネート又はコーティング等による表面加工、或いはバフing加工等の諸々の加工方法については何ら限定されるものではない。

【0058】以上のように、本発明により、特に耐久性及び低温屈曲性に優れる無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂と、該ウレタン樹脂を用いて得られる発泡体、及びそれを用いた発泡シート構造体を提供することが出来る。

【0059】尚、本発明の態様は、上述したように、ポ

リオール成分としてポリテトラメチレングリコールを必須成分とするホットメルトウレタンプレポリマーを含み、且つ発泡層を有する発泡体及び発泡シート構造体に用いることを特徴とする無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂にかかるものである。

【0060】本発明における他の態様の一つとしては、ホットメルトウレタンプレポリマーのポリオール成分中のポリテトラメチレングリコール含有率が、20重量%以上である上記の無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂にかかるものである。

【0061】本発明における他の態様の一つとしては、ホットメルトウレタンプレポリマーの軟化点が、30～160℃の範囲である上記の各無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂にかかるものである。

【0062】本発明における他の態様の一つとしては、ホットメルトウレタンプレポリマーが、イソシアネート架橋型ウレタンプレポリマー、及び／又はアルコキシシラン架橋型ウレタンプレポリマーである上記の各無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂にかかるものである。

【0063】本発明における他の態様の一つとしては、上記の各無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂に気体を混合させ機械発泡させた後、架橋させて形成せしめた発泡体にかかるものである。

【0064】本発明における他の態様の一つとしては、基材と該基材上に上記の各無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂に気体を混合させ機械発泡させた後、架橋させて形成せしめた発泡層を有する発泡シート構造体にかかるものである。

【0065】本発明における他の態様の一つとしては、基材と該基材上に上記の各無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂に気体を混合させ機械発泡させ架橋させて形成せしめた発泡層と該発泡層に皮革様のフィルム層を有する発泡シート構造体にかかるものである。

【0066】本発明における他の態様の一つとしては、皮革様のフィルム層と該フィルム層上に上記の各無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂に気体を混合させ機械発泡させた後、架橋させて形成せしめた発泡層を有する発泡シート構造体にかかるものである。

【0067】

【実施例】以下、本発明を実施例と比較例により、一層、具体的に説明するが、本発明は、決して、これらの実施例のみに限定されるものではない。尚、以下において、部及び%は、特にことわりのない限り、全て重量基準であるものとする。又、樹脂の諸性質は以下の方法に従い測定した。

【0068】〔表皮フィルム1の作製方法〕合成皮革表皮用の溶剤型ウレタン樹脂であるクリスボンNB761F（大日本インキ化学工業株式会社製）に、顔料のDILAC-6001（大日本インキ化学工業株式会社製）

10

20

30

40

50

と、メチルエチルケトン (MEK) と、ジメチルホルムアミド (DMF) をナイフコーターを用いて、離型紙上に塗布量が 100 g/m^2 (WET) になるように均一に塗布した後、 70°C で 1 分間、次いで 120°C で 2 分間乾燥させて、厚さ 30μ の表皮フィルム 1 を作製した。

【0069】 [軟化点の測定方法] 示差熱測定装置 (DSC) を用いて、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ にて測定した。

【0070】 [耐屈曲性の測定方法] 表皮フィルム付構造体を安田製機製作所株式会社製の FLEXO METER を用いて、 100 回/分の速度で、常温条件 (23°C で 30 万回) 及び低温条件 (-10°C で 10 万回) にて耐屈曲試験を行い、下記の評価基準に従い試験結果を評価した。

耐屈曲性の評価基準

○: 試験後の表皮フィルムにヒビ・割れが発生していない場合

△: 屈曲 5 万回付近まで表皮フィルムにヒビ・割れが発生していない場合

×: 試験後の表皮フィルムにヒビ・割れが発生している場合

【0071】 [耐久性の測定方法] 表皮フィルム付構造体を耐加水分解試験 (ジャングル試験条件: 70°C 、相対湿度 95% 、 12 週間保持) に供した後、耐屈曲試験を行い、上記の耐屈曲性の評価基準と同様の基準に従い試験結果を評価した。

【0072】 《実施例 1》表皮フィルム付構造体 1 の製造方法

1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1400 なるポリテトラメチレングリコール (以下、PTMG と略称) の 70 部と、アジピン酸 (表中では AA と略称) とヘキサンジオール (表中では HG と略称) との数平均分子量が 2000 のポリエステルポリオールの 30 部を 120°C に減圧加熱して水分 0.05% となるまで脱水した。 40°C に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 25 部加えた後、 90°C まで昇温して、NCO 含有量が一定となるまで 3 時間反応してプレポリマー 1 を得た。コーンプレート粘度計での 125°C の粘度は $8000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、NCO 含有量は 2.1 重量% であった。得られたプレポリマー 1 を 120°C に加熱して溶解して 120°C で加温しながら窒素を吹き込み、約 2 倍に発泡したことを体積から確認した。直ちに、表皮フィルム 1 の上に厚み 50μ で塗布して冷却して、温度 23°C 、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、シート状の表皮フィルム付構造体 1 を得た。本発明のシート状の表皮フィルム付構造体 1 の特性評価結果を表 1 に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【0073】 《実施例 2》表皮フィルム付構造体 2 の製造方法

1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1400 な

る PTMG の 50 部と、アジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が 2000 のポリエステルポリオールの 50 部を 120°C に減圧加熱して水分 0.05% となるまで脱水した。 40°C に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 24 部加えた後、 90°C まで昇温して、NCO 含有量が一定となるまで 3 時間反応してプレポリマー 2 を得た。コーンプレート粘度計での 125°C の粘度は $6500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、NCO 含有量は 2.2 重量% であった。得られたプレポリマー 2 を 120°C に加熱して溶解して 120°C で加温しながら窒素を吹き込み、約 2 倍に発泡したことを体積から確認した。直ちに、表皮フィルム 1 の上に厚み 50μ で塗布して冷却して、温度 23°C 、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置し、シート状の表皮フィルム付構造体 2 を得た。本発明のシート状の表皮フィルム付構造体 2 の特性評価結果を表 1 に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【0074】 《実施例 3》表皮フィルム付構造体 3 の製造方法

1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1400 なる PTMG の 20 部と、アジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が 2000 のポリエステルポリオールの 80 部を 120°C に減圧加熱して水分 0.05% となるまで脱水した。 40°C に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 22 部加えた後、 90°C まで昇温して NCO 含有量が一定となるまで 3 時間反応して、プレポリマー 3 を得た。コーンプレート粘度計での 125°C の粘度は $9500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であり、NCO 含有率は 2.1 重量% であった。得られたプレポリマー 3 を 120°C に加熱して溶解して 120°C で加温しながら窒素を吹き込み、約 2 倍に発泡したことを体積から確認した。直ちに、表皮フィルム 1 の上に厚み 50μ で塗布して冷却して、温度 23°C 、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置し、シート状の表皮フィルム付構造体 3 を得た。本発明のシート状の表皮フィルム付構造体 3 の特性評価結果を表 1 に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【0075】 《実施例 4》表皮フィルム付構造体 4 の製造方法

実施例 2 で得られたプレポリマー 2 を、 120°C に加熱溶解した後、 120°C に加熱した数平均分子量が 1000 のプロピレングリコール (PPG-1000) とジブチルジ錫ジラウレート (DBSNDL) を、プレポリマー 2 / PPG-1000 / DBSNDL = $124/6.0/0.1$ 重量比で混合しながら窒素を吹き込み、約 2 倍に発泡したことを体積から確認した。(これをプレポリマー 4 と云う。) 直ちに、表皮フィルム 1 の上に厚み 50μ で塗布して冷却して、温度 23°C 、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、シート状の表皮フィルム付構造体 4 を得た。本発明のシート状の表皮フィルム付

構造体 4 の特性評価結果を表 1 に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【0076】《実施例 5》表皮フィルム付構造体 5 の製造方法

1 リットル 4 ツロフラスコに実施例 2 で得られたプレポリマー 2 を 124 部、熔融状態で入れ、フェニルアミノプロピルトリメトキシシランを 16 部添加して、90℃にて 2 時間反応させてプレポリマー 5 を得、磷酸エステル触媒 (AP-1) を 1 部添加し均一に混合した。コーンプレート粘度計での 125℃の粘度は 9000 mPa・s

a・s であった。得られたプレポリマー 5 を 120℃に加熱して熔融して 120℃で加温しながら窒素を吹き込み、約 2 倍に発泡したことを体積から確認した。直ちに、表皮フィルム 1 の上に厚み 50 μ で塗布して冷却して、温度 23℃、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、シート状の表皮フィルム付構造体 5 を得た。本発明のシート状の表皮フィルム付構造体 5 の特性評価結果を表 1 に示したが、耐屈曲性及び耐久性に優れていた。

【0077】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
プレポリマー組成比(重量部)					
PTMG-1400	70	50	20	—	—
PPG-1000	—	—	—	6.0	—
HG/AA 変性ポリオール-12000	30	50	80	—	—
プレポリマー-2 (実施例 2 品)	—	—	—	124	124
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	25	24	22	—	—
フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン	—	—	—	—	16
磷酸エステル触媒 AP-1	—	—	—	—	1
DBSNDL	—	—	—	0.1	—
プレポリマーの性状評価	プレポリマー 1	プレポリマー 2	プレポリマー 3	プレポリマー 4	プレポリマー 5
熔融粘度 (mPa・s/125℃)	8000	6500	9500	13000	9000
NCO 含有率 (重量%)	2.1	2.2	2.1	1.5	
表皮フィルム付構造体の結果	構造体 1	構造体 2	構造体 3	構造体 4	構造体 5
軟化点 (℃)	38	40	51	50	41
耐屈曲性					
23℃にて 30 万回	○	○	○	○	○
-10℃にて 10 万回	○	○	△	○	○
耐久性					
(70℃/95%RH/12 週間)					
23℃にて 30 万回	○	○	○	○	○
-10℃にて 10 万回	○	○	△	○	○

【0078】《比較例 1》表皮フィルム付構造体 6 の製造方法

1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1500 なるポリプロピレングリコール (PPG-1500) の 50 部と、アジピン酸とヘキサンジオールとの数平均分子量が 2000 のポリエステルポリオールの 50 部とを 120℃に減圧加熱して水分 0.05% となるまで脱水した。40℃に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を 24 部加えた後、90℃まで昇温して NCO 含有量が一定となるまで、3 時間反応してプレポリマー 6 を得た。コーンプレート粘度計での 125℃の粘度は 8000 mPa・s であり、NCO 含有率は 2.0

重量% であった。得られたプレポリマー 6 を 120℃に加熱して熔融して 120℃で加温しながら窒素を吹き込み、約 2 倍に発泡したことを体積から確認した。直ちに、表皮フィルム 1 の上に厚み 50 μ で塗布して冷却して、温度 23℃、相対湿度 65% の環境下で 5 日間放置して、比較例 1 としてシート状の表皮フィルム付構造体 6 を得た。その特性評価結果を表 2 に示す。本品は耐屈曲性及び耐久性に劣るものであった。

【0079】《比較例 2》表皮フィルム付構造体 7 の製造方法

1 リットル 4 ツロフラスコに数平均分子量が 1400 なる PTMG を 10 部と、アジピン酸とヘキサンジオール

との数平均分子量が2000のポリエステルポリオール
の90部を、120℃に減圧加熱して水分0.05%と
なるまで脱水した。40℃に冷却後、ジフェニルメタン
ジイソシアネート(MDI)を22部加えた後、90℃
まで昇温してNCO含有量が一定となるまで3時間反応
してプレポリマー7を得た。コーンプレート粘度計での
125℃の粘度は9000mPa・sであり、NCO含
有率は2.2重量%となった。得られたプレポリマー7
を120℃に加熱して溶融して120℃で加温しながら
窒素を吹き込み、約2倍に発泡したことを体積から確認
した。直ちに、表皮フィルム1の上に厚み50μで塗布
して冷却して、温度23℃、相対湿度65%の環境下で
5日間放置して、比較例2としてシート状の表皮フィ
ルム付構造体7を得た。その特性評価結果を表2に示し
た。本品は耐屈曲性及び耐久性に劣るものであった。

【0080】《比較例3》表皮フィルム付構造体8の製
造方法

1リットル4ツロフラスコに数平均分子量が1400な

るPTMGの30部と、数平均分子量が2000のPP
G70部を120℃に減圧加熱して水分0.05%とな
るまで脱水した。40℃に冷却後、ジフェニルメタンジ
イソシアネート(MDI)を24部加えた後、90℃ま
で昇温してNCO含有量が一定となるまで3時間反応し
てプレポリマー8を得た。コーンプレート粘度計での1
25℃の粘度は1000mPa・sであり、NCO含有
率は2.0重量%であった。得られたプレポリマー8を
120℃に加熱して溶融して120℃で加温しながら窒
素を吹き込み、約2倍に発泡したことを体積から確認し
た。直ちに、表皮フィルム1の上に厚み50μで塗布し
て冷却して、温度23℃、相対湿度65%の環境下で5
日間放置して、シート状の表皮フィルム付構造体8を得
た。本品は固化性が不充分であり十分な発泡層が得られ
なかった。

【0081】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3
アブリア-組成比(重量比)			
PTMG-1400	—	10	30
PPG-1500	50	—	—
PPG-2000	—	—	70
HC/AA-ポリエステル-12000	50	90	—
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	24	22	24
アブリア-の性状評価	アブリア-6	アブリア-7	アブリア-8
溶解粘度(mPa・s/125℃)	8000	9000	1000
NCO含有率(重量%)	2.0	2.2	2.0
表皮フィルム付構造体の評価結果	構造体6	構造体7	構造体8
軟化点(℃)	50	60	26
耐屈曲性			
23℃にて30万回	○	×	発泡不良の為
-10℃にて10万回	×	×	測定せず
耐久性			
(70℃/95%RH/12週間放置)			
23℃にて30万回	○	×	発泡不良の為
-10℃にて10万回	×	×	測定せず

【0082】

【発明の効果】本発明により得られる無溶剤型湿気硬化
性ホットメルトウレタン樹脂は、気体を用いて機械発泡
を行い表皮材上へコーティング加工することにより、柔
軟性に富み、且つ耐久性及び屈曲性(特に、低温屈曲
性)に優れる合成皮革が無溶剤にて調整可能であるた
め、従来の溶剤型のウレタン樹脂の場合に不可欠であっ

た溶剤の乾燥工程や抽出工程が無くなり、人体への影響
や環境汚染面での問題や溶剤を蒸発させるためのエネル
ギーコスト面での問題等を改善することが出来る。本発
明で得られる無溶剤型湿気硬化性ホットメルトウレタン
樹脂は、合成皮革や人工皮革以外にも、接着剤や粘着
剤、シーリング剤、塗料、コーティング剤、フィルム、
シート等々の幅広い用途において極めて実用性が高い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 101:00)			

(72) 発明者 丹羽 俊夫
大阪府泉大津市若宮町 1 - 24 - 5

(72) 発明者 高橋 正比古
大阪府吹田市山田南 29 - 5 - 203

F ターム (参考) 4F055 AA03 BA19 CA05 DA08 DA10
FA16 GA31
4F100 AK01B AK51A BA02 DJ01A
GB72 HB00B JB12A JB16A
4J034 BA07 BA08 CA04 CB03 CC03
DA01 DB04 DF01 DF16 DF20
DF21 DG02 DG03 DG04 DM01
HA07 HC03 HC12 HC17 HC22
JA42 JA43 LA12 NA01 QB11
QC01 QD06 RA07 RA09